#### MANUFACTURE OF HIGH SILICON STEEL STRIP CONTINUOUS LINE

Patent number:

JP62227078

**Publication date:** 

1987-10-06

Inventor:

ABE MASAHIRO; OKADA KAZUHISA; FUKUDA

SHUZO; TANAKA YASUSHI; YAMATO MASAYUKI;

TAKADA YOSHIICHI

Applicant:

NIPPON KOKAN KK

Classification:

- international:

C23C10/28; C23C16/24; C23C16/54; C23C16/56

- european: (

C21D8/12F4; C23C16/24; C23C16/56; H01F1/147S1;

H01F1/147S1B

Application number: JP19860071485 19860328

Priority number(s): JP19860071485 19860328; CA19880579756 19881011

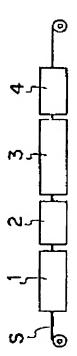
Report a data error here

Also published as:

US5089061 (A1) CA1323291 (A)

#### Abstract of JP62227078

PURPOSE:To obtain the titled steel material having high quality in a continuous line in a short time without deforming a steel strip or melting the edge parts by subjecting the steel strip to siliconization by chemical vapor deposition (CVD), diffusion treatment, cooling and coiling. CONSTITUTION: A steel strip S is heated to the CVD temp. or a temp. close to the CVD temp. in a heating furnace 1 without causing oxidation. The heated steel strip S is introduced into a CVD furnace 2, where it is continuously siliconized by CVD at 1,023-1,200 deg.C in an atmosphere of a nonoxidizing gas contg. 5-35mol% SiCl4. The siliconized steel strip S is subjected to diffusion treatment in an atmosphere of a nonoxidizing gas contg. no SiCl4 in a diffusion treatment furnace 3 to diffuse Si almost uniformly into the interior of the steel strip S. The steel strip S is then cooled in a cooling furnace 4 and coiled. The cooled steel strip S may be coated with an insulating film, baked and coiled as required.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Best Available Copy** 

## ⑲ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

## ⑫公開特許公報(A)

昭62-227078

@Int_Cl_4		識別記号	庁内整理番号		43公開	昭和62年(1	987)10月6日
C 23 C	10/28 16/24		6554-4K 6554-4K				
	16/54 16/56		6554-4K 6554-4K	審査請求	未請求	発明の数 2	(全9頁)

**砂発明の名称** 連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法

②特 願 昭61-71485

②出 願 昭61(1985)3月28日

横浜市港南区日野3丁目4 砂発 明 者 呵 部 正 広 和 久 横浜市保土ケ谷区常盤台363 明 者 岡  $\blacksquare$ ⑫発 明 者 福 田 脩 横浜市金沢区西柴138-46 横浜市港南区日野3丁目4 明 蜟 ⑫発  $\blacksquare$ 朗 坴 横浜市保土ケ谷区常盤台363 ②発 者 大 和 正 川崎市多摩区生田1-19-7 明 芳 ⑫発 者 H 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 ①出 願 人 日本錭管株式会社 外1名 沙代 理 人 弁理士 吉原

明 和 趣

- 発明の名称 連続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法
- 2. 特許請求の範囲
- (1) 期帯を、 Sicl 4 をmol 分率で 5 ~ 35 % 含ん に無酸化性ガス雰囲気中で、化学気相蒸發法に より1023~1200℃の温度で理続的に溶珪処理し、 次いで、 Sicl 4 を含まない無酸化性ガス雰囲 気中でSiを調帯内部に略均一に拡散させる拡散 処理を施し、冷却後提取ることを特徴とする連 続ラインにおける高珪素期帯の製造方法。
- (2) 期帯を、 SiCl 4 をnol 分率で 5 ~ 35 % 含んだ無酸化性ガス努研気中で、化学気相裁管法により 1023~ 1200℃の温度で連続的に移建処理し、次いで、 SiCl 4 を含まない無酸化性ガス雰囲気中で Siを網帯内部に略均一に拡散させる拡散処理を施し、冷却接絶極被脱コーティングを施し、焼付処理後提取ることを特徴とする高速発期帯の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産桑上の利用分野]

本発明は、連続ラインにおける化学気相蒸符 (以下、CVDと称す)法による高珪楽鋼帯の製造方法に関する。

[従来の技術]

電磁鋼板として高速素機板が用いられている。 この種の鋼板はSiの含有量が増すほど鉄鋼が低減 され、Si: 6.5%では、磁歪がOとなり、最大透 磁率もピークとなる等段も優れた磁気特性を呈す ることが知られている。

従来、高速素規板を製造する方法として、圧延法、直接鋳造法及び後達法があるが、このうち圧延法はSi含有量 4 %程度までは製造であるが、 それ以上のSi含有量では加工性が悪しく悪くなるため冷悶加工は困難である。また直接鋳造法、所聞ストリップキャスティングは圧延法のようなが、工性の関係は生じないが、未だ開発途上の技術であり、形状不良を起し易く、特に高速素類板の製造は困難である。

特開昭62-227078 (2)

これに対し、海珪法は低珪素期を溶製して圧延により環板とした後、表面からSiを浸透させることにより高珪素期板を製造するもので、これによれば加工性や形状不良の問題を生じることなく高珪素期板を得ることができる。

#### [発明が解決しようとする問題点]

この後往法は、五弓、阿部により提案され、三谷、大西らにより詳しく検討されたものであるが従来促案された方法はいずれも浸透知時間であるの分以上と長く、事実上連続ラインには適用できていという根本的な問題がある。また処理機の理はあるというではあるである。ないのの形状が極めて悪く、加えて処理過度が高過ぎるためエッジ部が過加熱によって溶解するおそれがあり、連続ラインでの安定通板が期待できない。

本発明はこのような従来技術の欠点を改善する ためになされたもので、後珪法を用い、連続ラインにおいて短時間でしかも高品質の高珪素編帯を 安定して製造することができる方法の提供を目的

#### ② センダスト合金の場合

C: 0.01 %以下、Si: 4%以下、 A I: 3~8%、 Ni: 4%以下、 Mn: 2%以下、 Cr. Ti などの耐食性を増す元素 5%以下、 その他の不可避不純物は極力低い方が望ましい。

類帯は熱闘圧延一冷闘圧延により得られるものに限らず、直接抜造・急冷凝固法により得られた ものでもよい。

なお、鋼帯はCVD処理により板厚が減少する ものであり、このため最終製品板厚に対し減少板 厚分を付加した板厚のものを用いる必要がある。

本発明は、このような類帯にCVD法による趣 珪処理-拡散処理を施すことにより高珪素期帯を 得るものである。

第1回は木発明法を実施するための連続処理ラインを示すもので、1は加熱炉、2はCVC処型炉、3は拡散処理炉、4は冷却炉である。

鋼帯Sは加熱炉1でCVD処理温度またはその近傍まで無酸化加熱された後、CVD処理炉

[周囲を解決するための手段]

とする。

このため水発明は鋼帯を、 SiC』 4 をmo』 分率で 5 ~ 35% 含んだ無酸化性ガス雰囲気中で、化学 気相滅者法により 1023~ 1200℃ の温度で連続的に登珪処理し、次いで、 SiC』 4 を含まない無酸化性ガス雰囲気中で Siを鋼帯内部に略均一に拡散させる拡散処理を施し、冷却後捲取ることをその基本的特徴とする。

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明において、 母材たる 御帯 ( 出発 静崩帯 ) の成分 和成は、 特に 限定 はない が、 優れた 雅気特 性を得るため以下のように定めるのが好ましい。

① 3~ 6.5% Si-Fc 合金の場合

C: 0.01 %以下、Si: 0~ 4.0%、

Mn: 2%以下、その他不可避不純物は個力低い方が望ましい。

2に導かれ、 SiCl 4 を含む無酸化性ガス雰囲気中でCVD族による滲珪処理が施される。

Sicl 4 を含む無酸化性ガスとは、中性或いは湿元性ガスを意味し、 Sicl 4 のキャリアガスとしてはAF,N2 , He , H2 , Cll 4 等を使用することができる。これらキャリアガスのうら、排ガスの処理性を考慮した複合、 H2 , Cll 4 等は ll Cll を発生させその処理の必要性が生じる難点があり、を発生させその処理の必要性が生じる難点があり、このような問題を生じないAF, He 、 N 2 が 記ましく、 さらに 材料の 窒化を防止 するという 観点 からすればこれらのうちでも特にAF, He が 最も好ましい。

CVD処理における鋼帯表面の主反応は、

5 Fe + SiCl 4 → Fe 3 Si + <del>2 Fo C 2</del> ↑ である。Si 1 原子が無帯面に裁殺してFc 3 Si 圏を 形成し、Fe 2 原子が fc Cl 2 となり、 fe Cl 2 の 婦点 1023で以上の温度において気体状態で調帯表 面から放散される。したがってSi 原子節が28.086、 Fc 原子量が55.847であることから、鋼帯は質量減

少し、これに伴い仮厚も減少することになる。ち

特開昭62-227078(3)

なみに、Si3 %調帯を卧材とし、CVD処型でSi 6.5 %調帯を製造すると、質質は 8.7%減少し、 板厚は約 7.1%減少する。

従来法において C V D 処理に時間がかかり過ぎるのは、その C V D 処理条件に十分な検討が加えられていなかったことによるものと考えられる。 木発明者等が検討したところでは、 C V D 処理を 迅速に行うための要素には次のようなものがある ことが判った。

- ① 雰囲気ガス中の SiC1 4 濃度の適正化。
- ② 処理温度の適正化。
- ③ Sic』 4 の鋼帯表面への拡散及び FcC』 2 の鋼帯表面からの放散の促進。

このため木発明ではCVD処理における雰囲気ガス中のSi競度及び処理温度を規定するものである。 まず、CVD処理における無酸化性ガス雰囲気 中の Sicl 4 競度をmol 分率で5~35%に規定し、 このような雰囲気中で網帯を連続的にCVD処理 する。

雰囲気中の SiCl 4 が5%未満であると切待す

断面を示すものであり、CVD処理直復のポイドはほぼ完全に消失している。これに対し第14回はSica 4 40%でCVD処理し、その後拡散処理した類帯の断面を示すもので、ポイドが層状に残留していることが判る。

CVD処理協度は1023~1200℃の範囲とする。
CVD処理反応は鋼帯表面における反応であるから、この処理協度は厳密には鋼帯表面温度である。
CVD処理による反応生成物である Fecl 2 の 連点は1023℃であり、この温度以下では Fecl 2 が期帯表面から気体状態で放散されず、 鋼帯表面に被体状に付着して蒸着反応を阻容してしまう。 本発明者らが行った基礎実験の結果では、この Fecl 2 の源点を境に、単位時間当りのSiの 盆化割合が若しく異なり、1023℃以下では蒸着速度が小さいため連続プロセスへの適用は困難である。

ー方、上限を1200℃と規定する理由は次の過りである。Fc。Siの融点は、第3図に示すFe - Si状態図から切らかなように1250℃であるが、発明者

このため処理温度の下限は1023でとする。

る Si 市化効果が切られず、また、例えば期帯の Si を 1.0% 富化するために 5 分以上も必要となる等、処理に時間がかかり過ぎ、連続プロセス化することが困難となる。

一方、 SiC1 4 を35%を超えて含有させても界面における反応が律速になり、それ以上のSiG化効果が期待できなくなる。

またC V D 処理では、 SiC 1 4 環度が高いほど所別カーケンダールポイドと称する大きなポイドが生成し易い。このポイドは SiC 1 4 環度が15% 程度はではほとんど見られないが、15%をこえると生成しはじめる。しかし、 SiC 1 4 環度が35%以下では、ポイドが生成してもC V D 処理に引きせることができる。後昔すれば SiC 1 4 環度が35%を超えるとポイドの生成が若しく、拡散処理をでもポイドが残留してしまう。第12図は SiC 1 2 20%の雰囲気でC V D 処理した直後の期帯所面を示すもので、 蒸着圏にはポイドがみられる。第13図はこの網帯を1200℃×20min の拡散処理した後の

等の実験によれば、1250でより低い1230で程度で処理した場合でも、期帯表面が部分的に溶解しる。また、鋼帯エッジ部分が過加熱のため溶解する。このように1250で以下でも網帯が溶解するのは、鋼帯器されているためであると推定される。これに対し処理温度が1200で以下であれば鋼帯表面はは溶解は全く認められず、また、エッジの過加熱も、網帯中心部の平均温度を1200でとすることが可能できた。以上の理由から、CVD処理温度は1023で~1200でと規定する。

以上のようにして C V D 処理された類帯 S は、引き続き拡散炉 3 に 導かれ SiCs 4 を含まない無酸化性ガス 雰囲気中で 拡散処理される。 すなわち、C V D 処理直接では、 鋼帯 表面近くは S i 数度が高く、中心部分では Q 材 S i 激度のままであり、これを均熱・拡散処理 し 均一 S i 微度とする必要がある。

この拡散処理は、顕帯表面を酸化させない為に、

特開昭62-227078(4)

無酸化雰囲気中で行う必要が有り、また高温で行うほど処理時間が少なくて済む。

.

この拡散処理は、一定温度で行ってもよいが、第3図のFc - Si状態図から判るように、拡散の進行とともに顕都裏図部のSi發度が減少しその融度が上がることから、拡散の進行に伴い網帯を溶解させない程度に徐々に昇温させる(例えば複数段階で昇温させる)ことにより、拡散を促進させるである。例えば 6.5% Si鋼の場合、エッジ部の過加熱を考慮しても1400℃までの昇温が可能である。

このような拡散処理後、網帯Sは冷却炉4で冷切され、しかる後機取られる。網帯Sは通常、常温ないし 300℃までの温間状態で提取られる。一般に、Si含有量が多く(例えば 4.0%以上)、板厚が比較的厚い網帯は温間で提取るのが好ましい。

CVD処理速度を類帯の連続処理を可能ならしめるまで高めるには、上述したように雰囲気ガス中の SiCl 4 濃度と処理温度の過正化を図ることが必要であるが、これに加え類帯表面への

Fecs 2 の鋼帯表面からの放散を著しく促進し、 高い蒸着速度でしかも蒸着膜の不均一化を抑えつ つCVD処理できることが判った。

このようなCVD処理性の向上は、吹付ノズルにより雰囲気ガスを調帯裏面に吹付ける方式が特に有効である。第4図はこのノズル吹付方式に調番を示すもので、CVD処理が2内に調番Sに面して吹付ノズル5が配置され、調番のではいいないはいに示すように類が向から吹付けるので、以いは口に示すように対め方向から吹付けることができる。

このようなノズル吹付による単位時間当りのSin化割合は、ガスの钢帯表面に対する衝突流速の増大に比例して大きくなるが、流速を過剰に大きくしても界面における反応様理となるためそれ以上のSin化効果は钢特できない。一般的には、5Nm/sec 以下の流速で十分な効果が得られる。

また木発明では、上記拡散処理ー冷加後、鋼帯

SiCl 4 拡散と 「eCl 2 の鋼器製面からの放散とを促進することにより C V D 処理速度をより高めることが可能となる。

そして、このような事実に基づきさらに検討を加えた結果、CVD処理がにおいて吹込ノズルにより雰囲気ガスを被処理材に吹付け、或いはファン等により雰囲気を強制循環させることによりSica 4 の網帯表面への拡散及び反応生成物にる

に連続的に絶縁被膜コーティングを施し、焼付処理後援収るようにすることができる。第 2 図 はこのための連続処理ラインを示すもので、 6 はコーティング装置、 7 は焼付炉である。

絶縁途科としては、無機系、有機系の適宜なものを用いることができる。無機系統科としては、 例えばリン酸マグネシウム、無水クロム酸、シリカゾル等が、また有機系塗料としてはプラスチック場面等が用いられる。塗料はロールコータ方式、

#### 特開昭62-227078 (5)

スプレー方式等により倒帯らに盤布され、無機系塗料の場合には約 800℃程度、有機系塗料の場合には 200~300 ℃程度で焼付処理する。

なお前記加熱が1では無酸化加熱が行われるものであり、このため引気間接加熱、通訊加熱、減 導加熱、ラジアントチューブ間接加熱、直火電元 加熱等の加熱方式を単独または適当に組み合せた 加熱方法が採られる。なお、間接加熱方式を採る 場合、加熱に先立ち間気洗浄等の前処理が行われ る。前処理を含めた加熱方式として例えば次のようなものを扱用できる

- ① 前処理-(予熱)-電気固接加熱(または 誘導加熱)
- ② 前処理-(予熱)-ラジアントチューブ加熱-電気間接加熱(または誘導加熱)
- ③ (予熱) 一直火選元加熱一個気間接加熱 (または誘導加熱)
- の 前処理 (予熱) ラジアントチューブ間接加熱(セラミックラジアントチューブ方式)
- ⑤ (予然) 直火湿元加熱

処型した場合を示す。なお、Si富化割合とは、及材当初のSiä度に対するCVD処理 — 拡散処理後のSi划加分を示す。

これによれば、 SiC 4 4 遊度 5 % 以上、 C V D 処型温度 1023で以上において大きな Si 富 化 効果が得られている。また同じ条件でも、吹付ノズルにより雰囲気ガスを吹付ける方法の協合、単に雰囲気中で調帯を通板せしめる場合に較べ格段に優れた Si 富化効果( C V D 処理性)が得られていることが到る。

また、冷切炉4での冷切方式に特に限定はなくガスジェット冷加、ミスト冷加、放射冷却等の各種冷切方式を単独または和合せた形で採用することができる。

本発明は、 6.5% Si樹帯のような珪素含有品が極めて高い操帯の製造に好適なものであることば以上述べた通りであるが、従来、圧延法で製造する場合に変形が多く歩削りが悪かったSi: 2~4% 程度の高珪素構帯も容易に製造できる利点がある。

#### [実 施 例]

〇 実施例-1

小型のCVD処理炉ー拡散処理炉を用い、CVD処理性に対する Sic』 2 濃度及びCVD処理温度の影響を調べた。その結果を第6図及び第7図に示す。

図中、Aが雰囲気法、すなわちノズル吹付を行わないでCVD処理した場合、またBがノズル吹付法、すなわち第4図に示すように雰囲気ガスを網帯面に 0.5m/Sの旋速で吹き付けつつCVD

は 1.5分で処理することができた。

第10図はノズル吹付法における衝突ガス流速と 網帯のSi富化割合(拡散処理後の割合)との関係 を示すものであり、所定レベルまでは衝突ガス流 速に比例して期帯のSi富化割合が増大している。

#### 〇 実施例-2

第1図に示す迎続プロセスで板厚 0.35 mm、板幅 900mm、Si3.5 %含有期帯を良材とし、ラインスピード25mpm でSi: 6.5 %含有期帯を製造した。なお、CVD処理炉では、吹付ノズル方式により、Arをキャリアガスとした SiCl 4 濃度20mol %の雰囲気ガスを、類板に対し 0.3N m/scc のガス流速で吹き付けた。

第11図はこの場合の熱サイクルを示すもので、 木実施例では拡散処理時に1200でから1320での2 段界熱を実施した。この結果、W<sub>10/50</sub>: 0.55 W/kgという極めて低鉄鎖の段質な 6.5% Si鋼帯

## 特開昭62-227078 (6)

を製造できた。

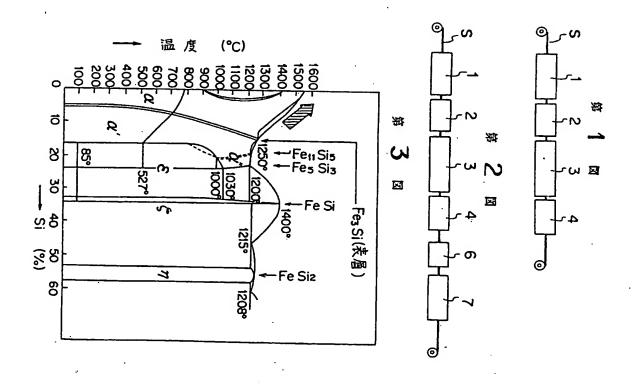
#### [発明の効果]

以上述べた木発明によれば連続ラインにおいて 知時間でCVD処理を行うことができ、また1200 で以下の温度でCVD処理を行うため 棚帯の形状 不良やエッジ部溶解等の問題を生じさせることが なく、このためラインのほ大化を招くことなく高 品質の高珪素類板を能率的に製造することができ る。

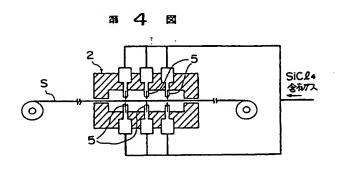
### 4. 図面の簡単な説明

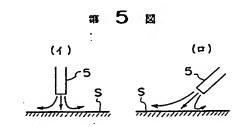
第1回及び第2回はそれぞれ本発明法を実施するための連続処理ラインを示す説明図である。第1回及び第第3回はFc-Si系状態図である。第1回及び第第3回はFc-Si系状態図である。第1回及び第5回ので、第4回は全体説明図、第5回のでないで、第4回は全体説明図、第5回のである。第6回はCVD処理におけるガス中SiCs-4回にと類形SiCkの関係をそれぞれに対してある。第8回は本発明におけるSi英語時

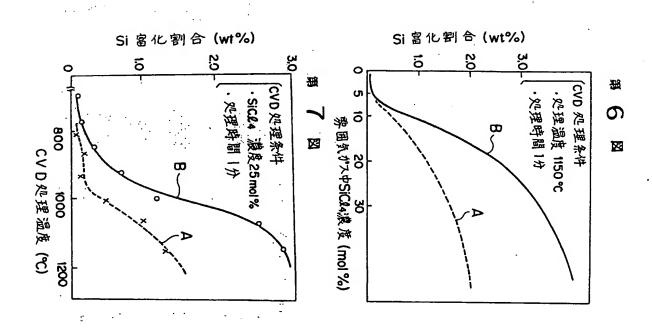
図において、1は加熱炉、2はCVD処理炉、 3は拡散処理炉、4は冷切炉、6はコーティング 装置、7は焼付炉、Sは鍋帯である。



# 特開昭62-227078 (7)

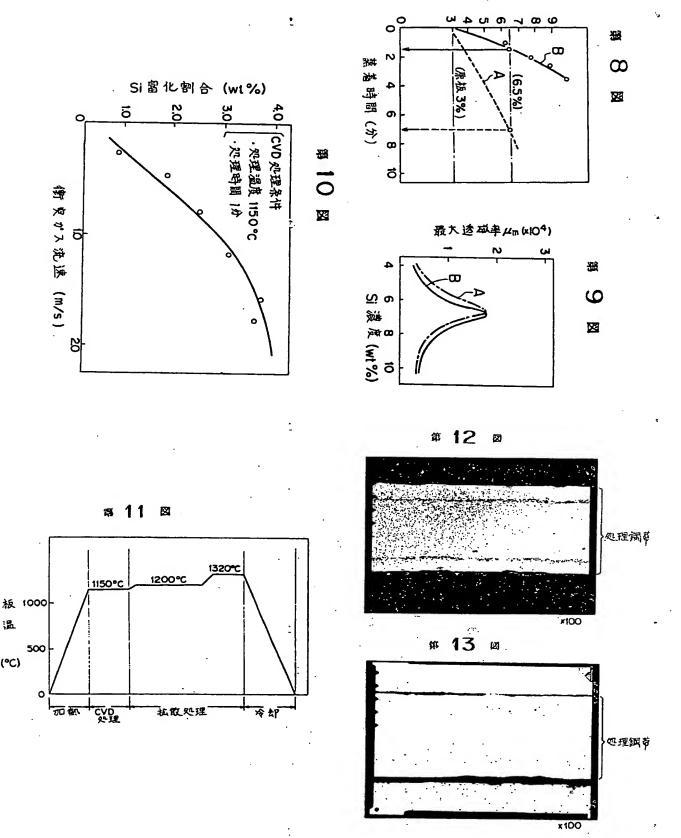






# 特開昭62-227078 (8)





温

(°C)

## 特開昭62-227078 (9)

## 手 続 補 正 書(自発)

Wi fi 6 1 ff 6 Л 2 5 ц

超 遊 費 宇 ガムのまむ

极。

(特許疗案者官)

80)

1. 事件の表示

昭和 61 年 特 許 願第 71485号

2. 発明の名称

進続ラインにおける高珪素鋼帯の製造方法

3. 稲正をする者

事件との関係

我 人 颇 化

(412) 日本鋼管株式会社

4. 代 理 人

処理鋼量

×100

双京都中央区報展3下目5前12 57 サエグナル的 電ぶ(S62) 4031 (Ra)

6824) 吉原省:



5. 補正命令の日付

明和 年 月 日

.....

· 6. 相正の対象 明細3中発明の詳細な設明の欄

7. 補正の内容 別紙のとおり

(61.6.25)

方式 (家)

袖 正 内 容

§ 14

/ 本願明細書中第 1 6 頁 1 4 行目中「SiC4」 とあるを『SiC4』と訂正する。

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the ima	iges include but are n	ot limited to the iter	ns checked:
BLACK BORD	ERS		
☐ IMAGE CUT C	OFF AT TOP, BOTTOM (	OR SIDES	
FADED TEXT	OR DRAWING		
BLURRED OR	ILLEGIBLE TEXT OR I	DRAWING	
SKEWED/SLA	NTED IMAGES		
☐ COLOR OR BI	LACK AND WHITE PHO	TOGRAPHS	9 7 1
GRAY SCALE	DOCUMENTS		e e e e e e e e e e e e e e e e e e e
☐ LINES OR MA	RKS ON ORIGINAL DO	CUMENT	
☐ REFERENCE(	S) OR EXHIBIT(S) SUBM	IITTED ARE POOR QU	ALITY
•			

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.